7351

Über
Methylanisylchlorphosphin
und
einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Max Albert
aus Stuttgart.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1899.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0080

Einleitung.

In derselben Weise, wie sich vom Ammoniak durch Eintritt von einwertigen Kohlenwasserstoffen die Aminbasen ableiten, ebenso gelangt man vom Phosphorwasserstoff zu den Phosphinen und vom Phosphortrichlorid zu den Chlorphosphinen. Je nachdem im Phosphortrichlorid ein, zwei oder drei Chloratome durch Radikale ersetzt sind, erhält man primäre, sekundäre oder tertiäre Chlorphosphine, von denen die letzteren mit den tertiären Phosphinen, die sich vom Phosphorwasserstoff ableiten, identisch sind.

Ebenso wurden den von Ammoniumjodid abgeleiteten quaternären Ammoniumbasen analoge quaternäre Phosphoniumbasen dargestellt.

Während die anorganischen Phosphorverbindungen: Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid, schon seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt sind, findet man die ersten Mitteilungen über organische Phosphorverbindungen erst im Jahre 1846, indem von Thenard[1] ein Derivat der aliphatischen Reihe dargestellt wurde. Eine grössere

[1] Ber. 1847. 48, 645.

Anzahl solcher aliphatischen Verbindungen wurde dann späterhin von A. W. von Hofmann[1] hergestellt.

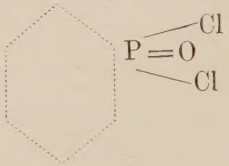
Die Chlorphosphine der aromatischen Reihe hingegen sind erst jüngeren Datums, der erste Repräsentant dieser Klasse, das

Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$

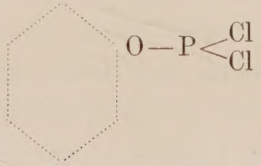
ist von A. Michaelis[2] 1873 erhalten; seither sind von diesem und seinen Schülern viele Homologe und zahlreiche Derionte derselben hergestellt worden.

Nach Michaelis bezeichnet man die einwertigen Reste des $PCl_3 = PCl_2$ mit Chlorphosphin und des $POCl_3 = POCl_2$ mit Oxychlorphosphin; dieselben sind in den eigentlichen Chlorphosphinen oder Oxychlorphosphinen in dem Benzolkern an Kohlenstoff gebunden. Ist jedoch der Phosphinrest durch Sauerstoff an den Kern gebunden, wie z. B. in den verschiedenen Abkömmlingen des Phenols und seiner Homologen, so bezeichnet diese Michaelis mit „O. Chlorphosphinen“ und „O. Oxychlorphosphinen“.

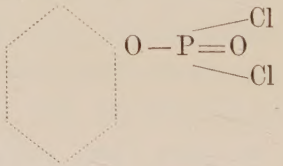
Chlorphosphin.



Oxychlorphosphin.



O-Chlorphosphin.



O-Oxychlorphosphin.

[1] Ber. 5, 100.
[2] Annal. 181, 265.

Diese beiden Arten von Verbindungen weisen unter einander verschiedene Isomeriefälle auf, so z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P.Cl_2\end{matrix}$$

Anisylchlorphosphin

ist isomer mit:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\O.PCl_2\end{matrix}$$

p-Kresol-o-Chlorphosphin,

ebenso auch:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.CH_3\\POCl_2\end{matrix}$$

Anisyloxychlorphosphin

mit:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\O.POCl_2\end{matrix}$$

p-Kresol-o-Oxychlorphosphin.

Der Unterschied dieser isomeren Verbindungen zeigt sich am deutlichsten beim Verhalten gegen Wasser.

Das Anisylchlorphosphin giebt mit Wasser die beständige anisylphosphinige Säure[1] nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix}+H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\P\overset{H}{\underset{OH}{=O}}\end{matrix}+2HCl,$$

während das p.Kresol-o-Chlorphosphin mit Wasser in p.Kresol, phosphorige Säure und Salzsäure zerfällt[2] nach folgender Gleichung:

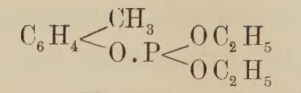
$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\O.PCl_2\end{matrix}+3H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}+H_3PO_3+2HCl.$$

Die Ester der hypothetischen p.Kresol-O-phosphinigen Säure dagegen sind leicht zu erhalten, so z. B.

---

[1] Annal. 293, 250.

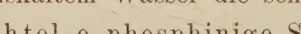
[2] Inaug.-Diss. Rostock 1895.



Diäthylester der p-Kresol-o-phosphinigen Säure.

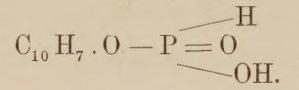
Derselbe ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Das α-Naphtol-o-Chlorphosphin[1]



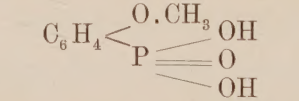
giebt wohl mit eiskaltem Wasser die sehr unbeständige

α-Naphtol-o-phosphinige Säure

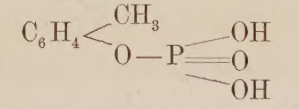


Dieselbe zerfällt jedoch schon bei der geringsten Erwärmung in α-Naphtol und phosphorige Säure.

Dies verschiedene Verhalten gegen Wasser zeigt daher, dass die Chlorphosphine, welche den Phosphorrest direkt an den Kern gebunden haben, viel beständiger sind als die O-Chlorphosphine, deren Phosphinrest durch Sauerstoff an den Kern gekettet ist. Die beiden isomeren Oxychlorphosphine zeigen in ihrem Verhalten bei der Behandlung mit Wasser keinen so grossen Unterschied, beide bilden beständige, wenn auch nicht gleich beständige Phosphinsäuren von folgender Constitution:



Anisylphosphinsäure



p-Kresol-o-Phosphinsäure.

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1894.

Mit der Darstellung und Untersuchung der o-Chlorphosphine haben sich hauptsächlich Noack[1] und später Anschütz[2] beschäftigt; dieselben, als Abkömmlinge von Phenol, werden durch direkte Einwirkung von Phosphorchlorür auf die Phenole erhalten.

Zur Bildung der eigentlichen Chlorphosphine giebt es nach Michaelis drei Arten der Darstellung:

1. Phosphortrichlorid und Benzol, beide in Dampfform, werden durch glühende Röhren geleitet. Dies ist eine spezielle Darstellungsweise für Phosphenylchlorid: $C_6H_5PCl_2$.

2. Aromatische oder aliphatische Quecksilber-Verbindungen werden mit Phosphortrichlorid einige Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt.

3. Nach der Friedel-Craft'schen Reaktion. Dieselbe ist von Michaelis und Paneck auf die Chlorphosphine übertragen worden und beruht auf der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf einen Kohlenwasserstoff unter dem vermittelnden Einfluss von Aluminiumchlorid.

Die letztere Bildungsweise wird besonders für die aromatischen Chlorphosphine angewandt; jedoch ist bei der Einführung des Phosphinrestes in die Phenoläther nach der Friedel-Craft'schen Reaktion eine verschiedene Wirkung des Aluminiumchlorids beobachtet werden.

Nach Gattermann[3] hat Aluminiumchlorid nicht nur synthetische, sondern auch zersplitternde Wirkung. Letztere

---

[1] Annal. 218, 85.
[2] Annal. 239, 309.
[3] Berl. 25, 3521.

Eigenschaft bemerkten Michaelis und Kunz[1] bei Anwendung von vollständig reinem Aluminiumchlorid auf die Phenoläther und Phosphortrichlorid.

Es trat hier eine Spaltung in der Art ein, dass das Radikal der Phenolgruppe abgespalten wurde und dafür der Phosphinrest eintrat unter Bildung eines o-Chlorphosphins nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.O.CH_3 + PCl_3 = C_6H_5O.PCl_2 + CH_3Cl$$

Anisol,

ebenso:

$$C_6H_5O.C_2H_5 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + C_2H_5Cl$$

Phenetol.

Das gebildete Phenol-O-Chlorphosphin ist mit Wasser leicht verseifbar unter Bildung von Phenol, phosphoriger Säure und Salzsäure, es findet also auf diese Weise ein Abbau eines Phenoläthers zu Phenol statt.

Das sogenannte französische oxychloridhaltige Aluminiumchlorid besitzt diese zersplitternde Eigenschaft nicht, nur durch dessen Vermittlung gelangt man zu den Chlorphosphinen der Phenoläther nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5O.CH_3 + PCl_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix} + HCl.$$

Anisol Anisylchlorphosphin.

$$C_6H_5O.C_2H_5 + PCl_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\PCl_2\end{matrix} + HCl.$$

Phenetol Phenetolchlorphosphin.

Von primären Chlorphosphinen der Phenoläther sind bis jetzt nur bekannt die schon erwähnten Verbindungen:

Anisylchlorphosphin $C_6H_4{<}\begin{matrix}OCH_3\\PCl_2\end{matrix}$

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1894.

und

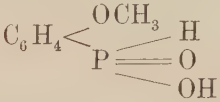
Phenetylchlorphosphin $C_6H_4<^{O.C_2H_5}_{PCl_2}$.

Anisylchlorphosphin wurde zuerst dargestellt von Rabinerson[1] durch Einwirkung von Quecksilberdianisyl auf Phosphortrichlorid und Phenetylchlorphosphin von Geissler[2] aus Quecksilberdiphenetyl und Phosphortrichlorid.

Später stellte dann Katzenstein[3] beide Verbindungen nach der Friedel-Craft'schen Reaktion dar; er bekam auf diese Weise eine grössere Ausbeute, und konnte auch mehr Ausgangsmaterial anwenden, was nach der anderen Methode nicht möglich war, da die Darstellung der dazu nötigen Quecksilberverbindungen ziemliche Schwierigkeiten bereitete.

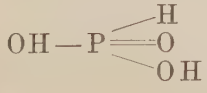
Die primären Chlorphosphine der Phenoläther zeigen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Chlorphosphine des Benzols und seiner Homologen.

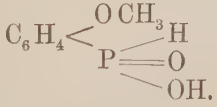
Mit Wasser bilden sie die unsymmetrischen phosphinigen Säuren von folgender Konstitution:



anisylphosphinige Säure,

abgeleitet von der ebenfalls unsymmetrischen phosphorigen Säure, durch Ersetzen eines Hydroxyls durch das Radikal-Anisyl:



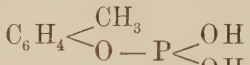


[1] Inaug.-Diss. Rostock 1891.

[2] Ber. 27, 258.

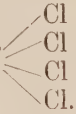
[3] Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Es ist demnach von dieser Säure, da sie einbasisch ist, nur eine Reihe von Salzen möglich. Von der mit der anisylphosphinigen Säure isomeren p-Kresol-o-phosphinigen Säure sind jedoch Ester bekannt, die sich von der symmetrischen Säure ableiten, da zwei Alkoholgruppen eingetreten sind:



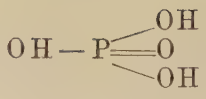
hypothetische
symmetrische p-Kresol-o-phosphinige Säure,

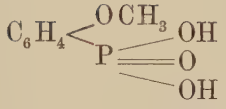
davon der Diäthylester[1]:

Ferner addieren diese Chlorphosphine entsprechend der Maximalvalenz des Phosphors leicht Schwefel unter Bildung von Sulfochlorphosphinen und Chlor unter Bildung der unbeständigen festen Tetrachlorphosphine 

In letzterem lassen sich wieder leicht zwei Chlor durch Sauerstoff ersetzen, es entstehen die reaktionsfähigen Oxychlorphosphine , die mit Wasser die Phosphinsäuren geben. Diese werden von der dreibasischen o-Phosphorsäure durch Ersetzen eines Hydroxyls durch ein organisches Radikal abgeleitet:

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1895.



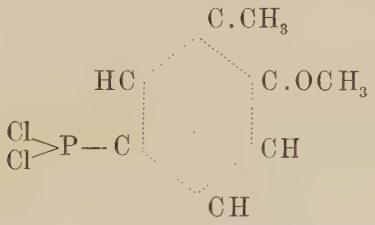


Anisylphosphinsäure.

Sie sind daher zweibasisch.

In nachfolgender Arbeit ist eine homologe Verbindung des Anisylchlorphosphins „das primäre Methylanisylchlorphosphin nebst dessen Derivaten“ beschrieben.

Dasselbe hat folgende Constitution:



Der Beweis für die Parastellung des Phosphinrestes wird im experimentellen Teile in eingehender Weise geführt.

Ausserdem sind in einem kurzen Anhang Versuche angegeben zur Darstellung aromatischer tertiärer Chlorphosphine aus Anisylchlorphosphin.

Experimenteller Teil.

In vorliegender Arbeit leiten sich sämtliche darin beschriebene Verbindungen vom o-Kresolmethyläther oder Methylanisol ab, von dem ich daher zuerst eine grössere Menge darzustellen hatte.

In der Literatur findet sich nur eine Notiz über die Darstellung dieser Verbindung von William Bromwell[1], nach welcher dieselbe aus Diazotoluolsulfat und Methylalkohol erhalten werden soll nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N=NHSO_4\end{cases} + CH_3OH = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases} + H_2SO_4 + N_2.$$

Es erschien mir jedoch vorteilhafter, den Äther durch Methylieren des o-Kresol resp. dessen Kaliumsalzes darzustellen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OK\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\O.CH_3\end{cases} + KJ.$$

Zu diesem Zwecke werden 100 g Kresol mit 150 g Methylalkohol und der berechneten Menge reinem pulverförmigen Kaliumhydroxyd erhitzt und allmählich die Hälfte

[1] Chem. Centralblatt 1897, II. 415.

der berechneten Menge Jodmethyl zu der kochenden klaren Lösung zugesetzt; es schied sich bald Jodkalium aus, das, um das Stossen zu vermeiden, am besten schon nach kurzer Einwirkung abfiltriert wurde.

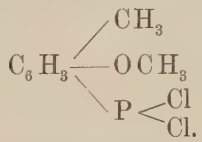
Man setzt den Rest des Methyljodids zu, erhitzt noch eine Stunde, lässt erkalten und filtriert vom abermals ausgeschiedenen Jodkalium ab und zwar direkt in einen Wasser enthaltenden Scheidetrichter, um alles Jodkalium zu entfernen.

Der ausgeschiedene Phenoläther wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit über Natronkalk getrocknet und sodann der Äther und Methylalkohol abdestilliert.

Der Rückstand zeigte bei der Destillation einen konstanten Siedepunkt von 171° C., wie er von Bromwell und Pinette[1] angegeben ist.

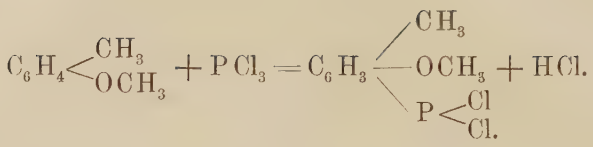
Die Ausbeute betrug durchschnittlich 70 %.

Methylanisylchlorphosphin.



Die Darstellung desselben beruht auf der Einwirkung von Methylanisol auf Phosphortrichlorid unter dem vermittelnden Einfluss von französischem Aluminiumchlorid nach der Friedel-Craft'schen Reaktion. Die Gründe zur Anwendung dieses oxychloridhaltigen Aluminiumchlorids sind schon in der Einleitung angegeben. Der Hergang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

[1] Annal. 243, 35.



Ich zog dabei die Erfahrung von Ph. Kunz[1] in Betracht, zur Bildung primärer Chlorphosphine Phosphortrichlorid nicht im Molekular-Verhältnis, sondern im beträchtlichen Überschuss einwirken zu lassen.

100 g Methylanisol werden demnach mit 400 g Phosphortrichlorid und 75 g französischem Aluminiumchlorid am Rückflusskühler erhitzt; die anfangs völlig farblose Flüssigkeit färbt sich schon nach kurzer Zeit durch das unreine Aluminiumchlorid rot. Die Einwirkung selbst geht sehr bald vor sich, wenn auch nicht schon in der Kälte, so genügt doch im Anfang eine sehr kleine Flamme, um eine reichliche HCl-Entwicklung zu erzielen. Nach Verlauf einer Stunde ungefähr wird die Gas-Entwicklung schwächer, man erhitzt dann stärker und erhält die Flüssigkeit ca. sechs Stunden im Kochen.

Später ausgeführte Versuche, bei denen längere Zeit erhitzt wurde, gaben dieselben Ausbeuten. Der Kolbeninhalt, eine Schichtenbildung zeigend, wird mit niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt und der milchig trübe Auszug in einen unverschlossenen Kolben zur Ausscheidung gelösten Aluminiumchlorids zwei Tage bei Seite gestellt, sodann abdestilliert, bis die grösste Menge unveränderten Phosphortrichlorids entfernt ist.

Der Rückstand wird der Destillation im luftleeren Raum unterworfen, wobei die Fraktion zwischen 142° und

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1894.

150° C. bei 12 mm Druck sich als reines Methylanisylchlorphosphin erwies, während die Chlorbestimmungen des zwischen 120—135° C. übergegangenen Destillats auf ein Gemisch von Phosphortrichlorid mit dem Phosphin schliessen liessen.

Die Ausbeute betrug durchschnittlich ca. 30—35 g.

Das Methylanisylchlorphosphin stellt eine klare farblose, lichtbrechende Flüssigkeit dar, vom spezifischen Gewicht 1,0693 bei 15° C.; dieselbe siedet unter 12 mm Druck bei ca. 142° C. Das Chlorphosphin ist in Ammoniak und Natronlauge unter Erwärmung löslich, mit Wasser zersetzt es sich ebenfalls unter starker Erwärmung und Salzsäureentwicklung in methylanisylphosphinige Säure.

I. Chlorbestimmung:

0,3745 g Substanz ergaben 0,4765 g AgCl, entsprechend 0,11788 g Cl oder 31,47 % Cl.

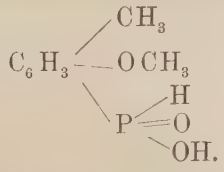
II. Chlorbestimmung:

0,287 g Substanz ergaben 0,3685 g AgCl, entsprechend 0,09115 g Cl oder 31,75 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 31,83 %.	31,47 %	31,75 %.

Derivate des Methylanisylchlorphosphins.

Methylanisylphosphinige Säure.



In dünnem Strahl lässt man das Chlorphosphin in ein Gefäss mit kaltem Wasser fliessen: es tritt sofort starke

Erwärmung ein unter reichlicher Salzsäuren-Entwicklung. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure erst ölartig aus, das salzsäurehaltige Wasser wird abgegossen und das Öl verschiedenemal mit kaltem Wasser gewaschen.

Nach einigen Tagen ist die ölige Masse vollkommen zu einem festen Krystallkuchen, der aus feinen Nadeln besteht, erstarrt.

Aus der abgegossenen salzsäurehaltigen Flüssigkeit wurde dann durch Eindampfen noch eine weitere Menge der Säure erhalten.

Die phosphinige Säure krystallisiert in dünnen seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 69° C.; sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und ist unlöslich in Äther.

Elementaranalyse:

0,2412 g Substanz ergaben 0,4562 g CO_2. 0,1268 g H_2O, entsprechend 0,1244 g C oder 51,57 % C, 0,01409 g H oder 5,84 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,67 %	51,57 %
H = 5,91 %.	5,84 %.

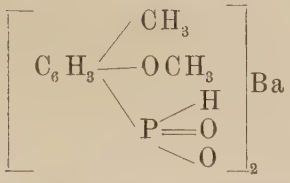
Phosphorbestimmung:

0,195 g Substanz ergaben 0,1155 g, $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,03225 g P oder 16,53 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,66 %.	16,53 %.

Salze der methylanisylphosphinigen Säure.

Saures Bariumsalz.



Die Säure wird in heissem Wasser gelöst und frisch gefälltes Bariumcarbonat zugesetzt, dann längere Zeit zur Vertreibung der Kohlensäure erwärmt. Alsdann wird der Niederschlag abfiltriert und in Essigsäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand mehrmals mit Alkohol zur Entfernung des Bariumacetats behandelt.

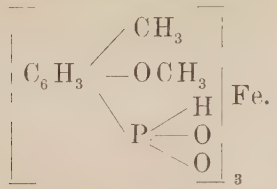
Das Bariumsalz stellt ein weisses Pulver dar, in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und Äther.

Ba-Bestimmung:

0,551 g Substanz ergaben 0,2506 g Ba SO_4, entsprechend 0,1473 g Ba oder 26,73 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 27,02 %.	26,73 %.

Saures Eisensalz.



Die Säure wird in heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von Eisenchlorid gefällt. Es scheidet sich eine gelbliche amorphe Masse aus, die in Wasser, ver-

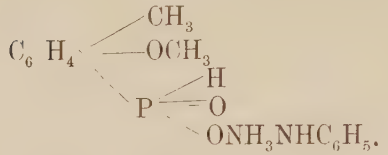
dünnten Säuren, Alkohol unlöslich und nur in konzentrierten Säuren löslich ist.

Fe-Bestimmung:

0,237 g Substanz ergaben 0,032 g Fe_2O_3 entsprechend 0,0223 g Fe oder 9,4 % Fe.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 9,01 %.	9,4 %.

Saures Phenylhydrazinsalz.



Die Säure wird in heissem Wasser gelöst und langsam die berechnete Menge von reinem Phenylhydrazin zugefügt, die sich glatt in der Säure löst.

Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazinsalz krystallinisch aus, das zur Reinigung noch einigemal aus Wasser umkrystallisiert wird.

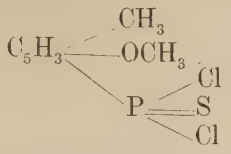
Das Salz stellt dünne farblose Nadeln dar, die bei 143° C. schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Ebenso ist das Salz leicht in Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Äther.

N-Bestimmung.

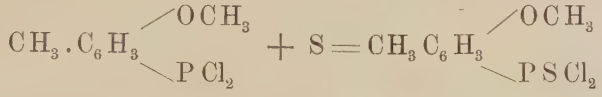
0,2213 g Substanz ergaben 18,8 ccm N bei 13° C. und 743 mm Druck; entsprechend 0,02714 g N oder 9,81 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,53 %.	9,81 %.

Methylanisylsulfochlorphosphin.



Methylanisylchlorphosphin addiert leicht Schwefel, indem der 3wertige Phosphor in 5wertigen übergeht unter Bildung eines Sulfochlorids nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieses Sulfochlorides wird das Phosphin mit der berechneten Menge Schwefel in Form reiner Schwefelblüthe 3—4 Stunden auf 160° C. im geschlossenen Rohr erhitzt. Die klare, dicke Flüssigkeit wird mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand im luftleeren Raum fraktioniert.

Der Sulfochlorid destilliert bei 15 mm Druck bei einer Temperatur von 190° C und stellt eine hellgelbe dicke Flüssigkeit dar von knoblauchartigem Geruch, die in Alkohol und Äther löslich ist.

S-Bestimmung.

0,404 g Substanz ergaben 0,3782 $BaSo_4$, entsprechend 0,052 g S oder 12,87 % S.

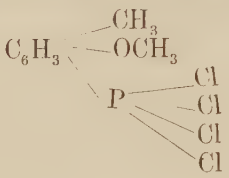
Berechnet:	Gefunden:
S = 12,55 %.	12,87 %.

Cl-Bestimmung:

0,369 g Substanz ergaben 0,4111 AgCl, entsprechend 0,1017 g Cl oder 27,56 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 27,84 %.	27,57 %.

Methylanisyltetrachlorphosphin.



Methylanisylchlorphosphin addiert leicht Chlor unter Bildung des Tetrachlorids. Da in diesem 2 Atome Chlor leicht durch Sauerstoff ersetzbar sind, so bildet dieses den Übergang zum Oxychlorid und der Phosphinsäure.

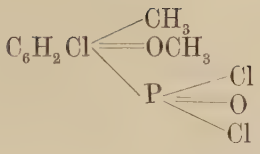
Die Darstellung des Tetrachlorids geschieht durch Einleiten von trockenem Chlor in das Chlorphosphin.

Die Chloraufnahme ist mit bedeutender Wärmeentwicklung verbunden, so dass das Chlorphosphin sehr gut gekühlt werden muss.

Der Kolbeninhalt färbt sich erst gelb und wird dickflüssig, sodann erstarrt er zu einer hellgelben Krystallmasse, deren Auftreten das Ende der Reaktion anzeigt.

Die Bildung des Tetrachlorids geht sehr rasch vor sich, meist ist schon nach Verlauf einer Stunde Krystallbildung eingetreten.

Längeres Einleiten führt leicht zu einem höher chlorierten Produkt, indem noch ein Chloratom und zwar in den Kern eintritt, worauf 2 Versuche, bei denen längere Zeit Chlor eingeleitet war, hinwiesen, da die Analysen des auf diese Weise dargestellten Oxychlorphosphins einen Chlorgehalt ergaben, der drei Atomen Chlor entspricht, gemäss der Formel

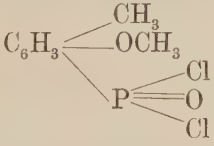


Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 39,0 %.	38,9 %.	38,2 %.

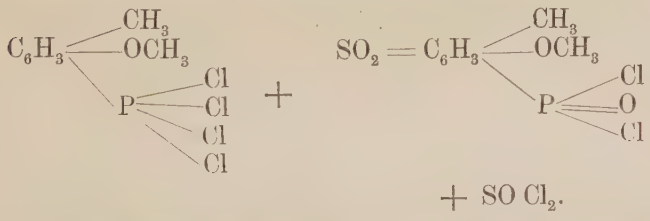
Es muss daher sofort nach Auftreten der festen Verbindung der Chlorstrom abgestellt werden.

Die gebildeten nadelförmigen Krystalle sind sehr unbeständig und zerfliessen schon an der Luft, sodass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Eine rasch vorgenommene Schmelzpunktbestimmung ergab einen Schmelzpunkt von ungefähr 30° C.

Methylanisyloxychlorphosphin.



Die Überführung des Tetrachlorids in das Oxychlorid wird mit schwefliger Säure bewirkt nach folgender Gleichung:



überschüssige Chlor vertrieben und in denselben Kolben lange Zeit schweflige Säure, zuletzt unter Erwärmung auf dem Wasserbad eingeleitet.

Das krystallinische Tetrachlorid wird nach kurzer Zeit wieder flüssig und geht allmählich völlig in das Oxychlorid über.

Die Lösung wird dann der Destillation im luftleeren Raum unterworfen: zuerst geht das Thionylchlorid über, dann steigt das Thermometer auf 175° C. Die Fraktion von 175°—200° C. wurde besonders aufgefangen und nochmals fraktioniert, wobei das Oxychlorphosphin bei 15 mm Druck zwischen 185° und 190° C. überging.

Das Methylanisyloxychlorphosphin stellt eine schwach gelbliche, lichtbrechende Flüssigkeit dar. Durch Kochen mit Wasser geht es langsam in Phosphinsäure über; es ist in Alkohol und Äther leicht löslich

Cl-Bestimmung:

I.

0,3495 g Substanz ergaben 0,4178 g AgCl, entsprechend 0,1033 g Cl oder 30,07 % Cl.

II.

0,347 g Substanz ergaben 0,414 g AgCl, entsprechend 0,1024 g Cl oder 29,51 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 29,70 %.	30,07 %.	29,51 %.

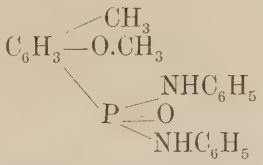
Derivate des Methylanisyloxychlorphosphins.

Das Oxychlorphosphin mit seinen beiden leicht austauschbaren Chloratomen ist sehr reaktionsfähig und bildet

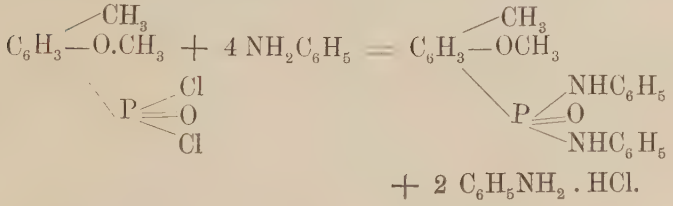
mit Ammoniakbasen und Alkoholen unter Chlorwasserstoffaustritt entsprechende Derivate.

Bei der Einwirkung des Oxychlorphosphins auf Ammoniakbasen ist in Erwägung zu ziehen, dass die freiwerdende Salzsäure mit der Base sich zu einem Salz verbindet und so einen Teil derselben unwirksam macht, es sind daher zur Bildung von solchen Derivaten, in welchen beide Chloratome ersetzt sind, 4 Moleküle, und solchen Derivaten, in denen nur 1 Chloratom ersetzt ist, 2 Moleküle der Base notwendig.

Neutrales Anilid.



Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Zur Darstellung wird die berechnete Menge Anilin in Äther gelöst und diese mit einer ätherischen Lösung des Oxychlorphosphins versetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag von salzsaurem Anilin; derselbe wird abfiltriert und vom Filtrat der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der aus dem Anilid und noch vorhandenem salzsauren Anilin sowie geringen Mengen unveränderten Anilins besteht. Die Krystallmasse

wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen zur Bindung und Entfernung des Anilins und salzsauren Anilins.

Es hinterbleibt eine plastische Masse, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wird.

Das neutrale Anilid krystallisiert in weissen drusenförmigen Krystallen, die bei 163° C. schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich sind.

N-Bestimmung:

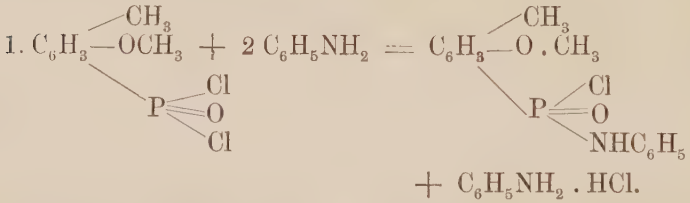
0,1715 g Substanz ergaben 12,4 ccm N bei 20° C. und 748 mm Druck, entsprechend 0,0139574 g N oder 8,16 % N.

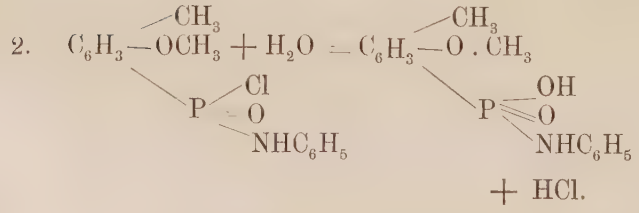
Berechnet:	Gefunden:
N = 7,95 %.	8,16 %.

Saures Anilid.

Die Bildung dieser Verbindung verläuft in zwei Phasen.

Zuerst bilden sich aus 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Oxychlorphosphin ein Chloranilid und salzsaures Anilin. Dann wird beim Kochen mit Wasser das Chloratom durch Hydroxyl ersetzt unter Bildung des sauren Anilids nach folgender Gleichung:





Zur Darstellung wird die ätherische Lösung des Oxychlorphosphins mit einer ätherischen Anilinlösung versetzt und einige Zeit erwärmt. Der Äther wird vom gebildeten Niederschlag abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gekocht; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten eine dicke ölige Masse aus, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert.

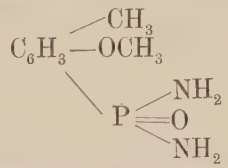
Das saure Anilid krystallisiert in Form dünner weisser, seidenglänzender Nadeln, die bei 192° C. schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das saure Anilid löst sich auch in kalten verdünnten Laugen und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus. In Äther ist es unlöslich.

N-Bestimmung:

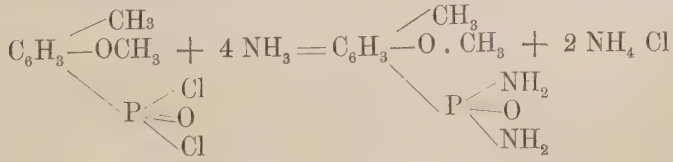
0,1095 g Substanz ergaben 4,7 ccm N bei 19° C und 766 mm Druck, entsprechend 0,005446 g N oder 4,97 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,05 %.	4,97 %.

Neutrales Amid.



Analog dem neutralen Anilid entsteht mit überschüssigem Ammoniak das neutrale Amid nach folgender Gleichung:



Das Oxychlorphosphin wird mit eiskaltem wässrigen konzentrierten Ammoniak übergossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, und sofort scheiden sich weisse krystallinische Krusten aus. Die Lösung wird abfiltriert und die Krystallmase mit Eiswasser ausgewaschen.

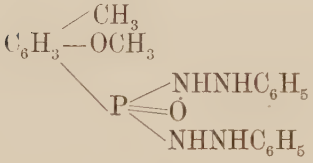
Die Krystalle schmelzen bei 165° C., sie sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther.

N-Bestimmung:

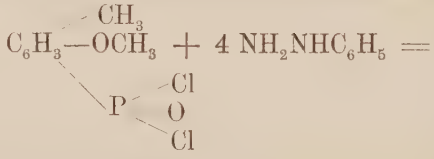
0,0765 g Substanz ergaben 9,7 ccm N bei 749 mm Druck und 20° C., entsprechend 0,0109338 N oder 14,29 % N.

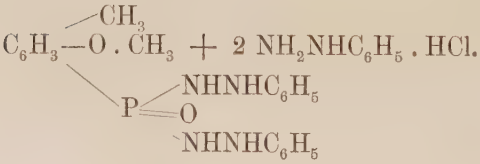
Berechnet:	Gefunden:
N = 14,00 %	14,29 %.

Neutrales Phenylhydrazid.



Ebenfalls analog dem neutralen Anilid giebt ein Molekül Oxychlorphosphin mit 4 Molekülen Phenylhydrazin ein neutrales Phenylhydrazid nach folgender Gleichung:





Die beiden ätherischen Lösungen werden unter starker Kühlung zusammengegossen; es entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der nach dem Abdestillieren des Äthers zur Entfernung des salzsauren Salzes mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Reaktion muss bei niederer Temperatur vor sich gehen, da sonst eine ziemlich heftige Reaktion eintritt.

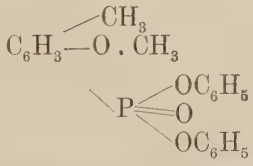
Das Phenylhydrazid stellt weisse nadelförmige den Schneeflocken ähnliche Kryställchen dar, die bei 169° C. schmelzen, in Alkohol löslich, in Wasser und Äther dagegen unlöslich sind.

N-Bestimmung:

0,089 g Substanz ergaben 11,4 ccm N bei 21° C. und 770 mm Druck, entsprechend 0,013155 g N oder 14,78% N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,65 %.	14,78 %.

Phenolester.



Das Oxychlorphosphin wird mit der berechneten Menge Carbolsäure im Ölbad am Rückflusskühler 2 Stunden auf 180° C. erhitzt und die Flüssigkeit sodann der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Der Ester ging bei 40 mm Druck bei ca. 238° C. ziemlich konstant über. Er erwies sich als völlig chlorfrei und stellte eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die in Alkohol und Äther löslich ist.

Elementar-Analyse:

0,0922 g Substanz ergaben 0,229 g CO_2, 0,048 g H_2O, entsprechend 0,06245 g C = 67,73 % C, 0,0053 g H = 5,74 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,79 %.	67,73 %.
H = 5,36 %.	5,74 %.

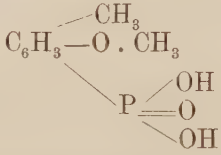
Analog dem Phenolester wurde auch der

Äthylester

aus Natriumalkoholat und Oxychlorphosphin hergesellt.

Derselbe stellte eine farblose Flüssigkeit dar.

Methylanisylphosphinsäure.



Während die völlige Umsetzung des Chlorphosphins zu phosphiniger Säure schon in der Kälte vor sich geht, ist zur Darstellung der Phosphinsäure aus dem Oxychlorphosphin ein längeres Kochen mit Wasser notwendig.

Die gebildete Salzsäure wird sodann durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne verjagt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

Die Säure krystallisiert in Form seidenglänzender, fächerförmiger dünner Nadeln und schmilzt bei 178° C.

Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich. In Äther und Benzol ist sie unlöslich.

Elementar-Analyse:

0,1492 g Substanz ergaben 0,2585 CO_2, 0,0702 H_2O, entsprechend 0,0705 g C = 47,25 % C, 0,0078 g H = 5,24 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,52 %	47,25 %.
H = 5,44 %	5,24 %.

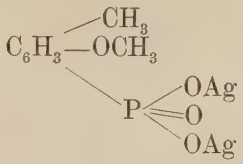
P-Bestimmung:

0,2383 g Substanz ergaben 0,1285 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0358 g P oder 15,02 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 15,34 %.	15,02 %.

Salze der Methylanisylphosphinsäure.

Silbersalz.



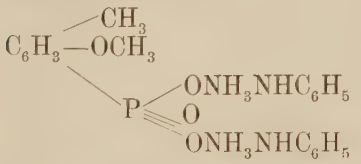
Die Phosphinsäure wird in heissem Wasser gelöst, sodann Ammoniak bis zur neutralen Reaktion zugesetzt und mit Silbernitrat im Überschuss gefällt. Das Silbersalz besteht aus dünnen weissen Blättchen, die sich sofort am Lichte rötlich färben. Es ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löst sich aber leicht auf Zusatz von Säuren oder Ammoniak. In Alkohol und Äther ist es unlöslich.

Ag-Bestimmung:

0,129 g Substanz ergaben 0,0896 g AgCl, entsprechend 0,0674 g Ag oder 52,44 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 51,92 %.	52,44 % Ag.

Phenylhydrazinsalz.



In 1 Molekül einer alkoholischen Lösung der Phosphinsäure werden 2 Moleküle Phenylhydrazin in ätherischer Lösung langsam eingetragen, es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag; derselbe wird mit Äther gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

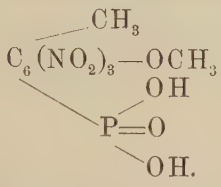
Das Phenylhydrazinsalz krystallisiert in farblosen glänzenden Blättchen und schmilzt bei 171° C. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Es löst sich ferner in Alkohol, ist aber unlöslich in Äther.

N-Bestimmung:

0,1165 g Substanz ergaben 9,4 ccm N bei 17° C. und 767 mm Druck, entsprechend 0,015895 g N oder 13,64 % N

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,39 %.	13,64 %.

Trinitromethylanisylphosphinsäure.



Durch die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Phosphinsäure werden sämtliche im Kern verfügbare Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt.

Diese Reaktion wurde wiederholt ausgeführt, stets sind jedoch 3 Nitrogruppen eingetreten, während bei der analogen von Kunz[1] dargestellten Nitroanisylphosphinsäure nur ein Wasserstoff durch Nitrogruppe ersetzt ist.

Die Säure wird dargestellt durch Eintragen von kleinen Mengen Phosphinsäure in wenige rauchende Salpetersäure; es wird einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser verdünnt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert.

Die Trinitrosäure bildet dünne farblose, sternförmig angeordnete Nadeln, die bei 66° C. schmelzen. Beim Erhitzen verpufft die Säure ziemlich energisch. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich.

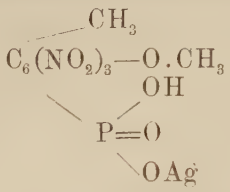
N-Bestimmung:

0,2095 g Substanz ergaben 23,0 ccm N bei 16° C. und 757 mm Druck, entsprechend 0,026709 g N oder 12,75 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,46 %.	12,75 %.

[1] Inaug.-Diss. Rostock, 1894.

Silbersalz der Trinitrophosphinsäure.



Zu der konzentrierten heissen wässrigen Lösung der Nitrosäure wird die berechnete Menge Silbernitrat, in Wasser gelöst, zugefügt. Beim Erkalten fällt das Salz krystallinisch aus. Es wird aus Wasser umkrystallisiert und mit Alkohol gewaschen.

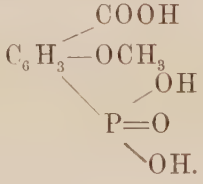
Das saure Silbersalz krystallisiert in weissen seidenglänzenden Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Äther.

Ag-Bestimmung:

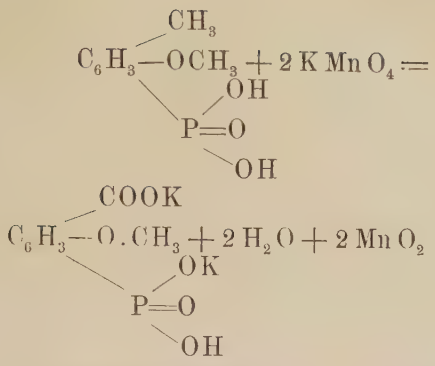
0,095 g Substanz ergaben 0,0335 g Ag Cl, entsprechend 0,0252 g Ag oder 26,52 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 26,21 %.	26,52 %.

Oxydation der Methylanisylphosphinsäure zur Anisylphosphincarbonsäure.



Die Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bewirkt, nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung werden 5 g Phosphinsäure in ca. 500 g Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und auf dem schwach erwärmten Wasserbade allmählich in kleinen Mengen eine Lösung von 8 g Kaliumpermanganat zugesetzt, bis die Lösung eine dauernde rote Farbe beibehält und auch nach Verlauf von 1 bis 2 Tagen dieselbe noch inne hat.

Während des Oxydationsprozesses scheidet sich eine reichliche Menge Braunstein aus, welche, nachdem zuvor die Lösung mit wenig Alkohol entfärbt ist, abfiltriert und mit warmem Wasser ausgewaschen wird. Das Filtrat wird bis zur vollständigen Trockenheit des Rückstandes eingedampft und zur Bildung der freien Säure zweimal mit konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Die überschüssige Salzsäure wird dann vollständig vertrieben uud der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol aufgenommen.

Der Rückstand, der aus Chlorkalium besteht, wird abfiltriert, der Alkohol abdestilliert und die zurückbleibende oxydierte Säure zur Entfernung noch vorhandener Spuren Chlorkalium mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

Die Anisylphosphincorbonsäure krystallisiert in weissen kleinen Schuppen, die zwischen 205°—208° C. schmelzen und in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind, unlöslich in Äther.

Nach der oben beschriebenen Weise wurden mehrere Oxydationsversuche ausgeführt, dabei erwiesen sich in zwei Fällen die beim ersten Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen Krystalle ihrem Schmelzpunkt, Krystallform und Elementaranalyse nach als reine, unveränderte Phosphinsäure.

Letztere wurde dann, da dieselbe in Wasser schwerer löslich ist als die oxydierte Säure, durch mehrmaliges Umkrystallisieren solirt; aus der zurückbleibenden Mutterlauge krystallisierte eine Säure, die einen Schmelzpunkt von 190° C. zeigte, also ungefähr die Mitte der Schmelzpunkte der Phosphinsäure (170°) und der oxydierten Säure.

Es wurde in diesen Fällen wahrscheinlich ein Teil der Phosphinsäure völlig zu Kohlensäure, Phosphorsäure und Wasser oxydiert, so dass nur ein kleiner Teil der oxydierten Säure entstand und eine entsprechende Menge der unveränderten Säure übrig blieb. Dementsprechend ist die Ausbeute um so besser, je langsamer die Oxydation vor sich geht.

I. Elementar-Analyse:

0,2205 g Substanz ergaben 0,3285 g CO_2, 0,091 g H_2O, entsprechend 0,09 g C oder 40,81 % C, 0,01 g H oder 4,53 % H.

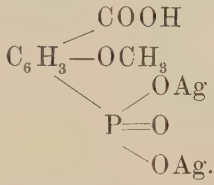
II. Elementar-Analyse:

0,106 g Substanz ergaben 0,162 g CO_2, 0,041 g H_2O,

entsprechend 0,04418 g C oder 41,67 % C, 0,00455 g H oder 4,29 % H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 41,37 %	40,81 %	41,67 %
H = 3,88 %.	4,53 %.	4,29 %.

Silbersalz der Anisylphosphincarbonsäure.



Auf Zusatz von einer konzentrierten Silbernitratlösung zu einer schwach ammoniakalischen Lösung der Anisylphosphincarbonsäure entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist.

Aus der Analyse war zu ersehen, dass sich ein saures Salz gebildet hatte, nur zwei Atome Wasserstoff dieser dreibasischen Säure wurden durch Silber ersetzt.

Ag-Bestimmung:

0,2945 g Substanz ergaben 0,193 g Ag Cl, entsprechend 0,1452 g Ag oder 49,3 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 48,43 %.	49,30 %.

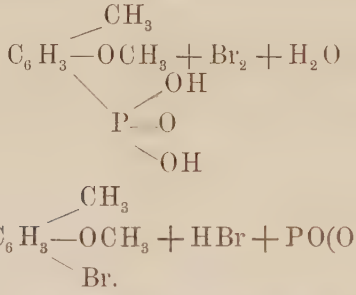
Ermittelung der Konstitution der Methylanisylphosphinsäure.

Bei den analogen Derivaten des Anisylchlorphosphins war ohne weiteres zu erkennen, dass die Phosphingruppe

zu der $O.CH_3$-Gruppe in Parastellung eingetreten ist, da das zur Bildung von Anisylchlorphosphin angewandte Quecksilberdianisyl aus p-Bromanisol hergestellt wurde,[1] und das entstandene Chlorphosphin mit dem von Katzenstein und Kunz aus Anisol und Phosphortrichlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion gewonnene Produkt übereinstimmte.

Um nachzuweisen, an welcher Stelle der Phosphinrest in vorliegenden Verbindungen eingetreten ist, wird am besten die Phosphinsäure mit Brom gespalten und sodann die Stellung des Broms in dem gebildeten Brom-o-Kresoläther nachgewiesen.

Die Spaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Ausführung dieser Spaltung geschah in der Art, dass die Säure in Wasser gelöst und dazu ein Überschuss von Bromwasser gefügt wurde.

Es entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Erhitzen ölig wird, beim Erkalten aber wieder krystallinisch erstarrt. Der Niederschlag wird zur Entfernung der Phosphorsäure mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Dieser „Brom-o-Kresoläther" stellt farblose durch-

[1] Annal. 293, 249.

sichtige Blättchen dar, die bei 69° C. schmelzen und in Alkohol und Äther löslich sind, jedoch nur wenig löslich in heissem Wasser.

Br-Bestimmung:

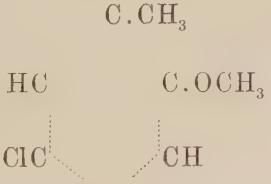
0,1881 g Substanz ergaben 0,178 g Ag Br, entsprechend 0,07594 g Br oder 40,37 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 39,80 %.	40,37 %.

Diese Verbindung scheint jedoch nach eingehender Durchsicht der Litteratur noch nicht dargestellt worden zu sein, somit konnte aus diesem Äther die Stellung des Broms und entsprechend die Konstitution der Phosphinsäure nicht nachgewiesen werden.

Es war daher nötig, einen Brom-o-Kresoläther herzustellen aus Verbindungen, deren Konstitution bekannt ist.

Nun ist von Ortoleva[1] nachgewiesen, dass durch Chlorieren des o-Kresolmethyläthers vermittels Sulfurylchlorid Chlor in Parastellung zur $O.CH_3$-Gruppe tritt unter Bildung des

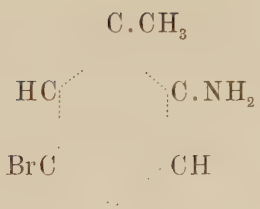


p-Chlor-o-Kresolmethyläther.

Ferner geht nach Wroblewsky[2] beim Bromieren von o-Toluidin oder besser o-Acettoluidin Brom in Parastellung unter Bildung von

[1] Chem. Centralblatt 1898 I, 1054.

[2] Annal. 168, 162.



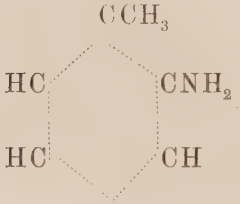
p-Brom-o-Toluidin.

Daher lag die Annahme nahe, dass auch im o-Kresolmethyläther das Brom in Parastellung getreten.

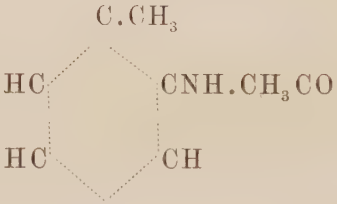
Um diese Annahme zu beweisen, musste auf dem Umwege über p-Bromtoluidin p-Brom-o-Kresolmethyläther dargestellt und letztere Verbindung dann mit dem oben erhaltenen Bromderivat des o-Kresolmethyläther verglichen werden.

Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich vom o-Toluidin aus, acetylierte dasselbe, bromierte die erhaltene Verbindung und spaltete die Acetylgruppe wieder ab.

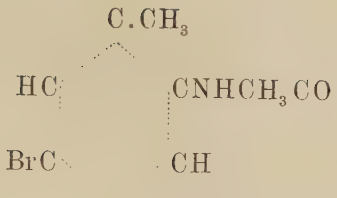
Sodann überführte ich das Bromtoluidin in die entsprechende Diazoverbindung dann in Bromkresol und dieses durch Einführung von Methyl in die Hydroxylgruppe, in p-Brom-o-Kresolmethyläther. Durch diese Reihe von Reaktionen wurden folgende Verbindungen als Zwischenglieder gebildet:



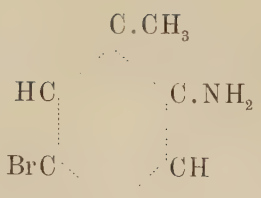
o-Toluidin.



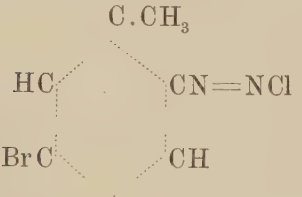
o-Acettoluid.



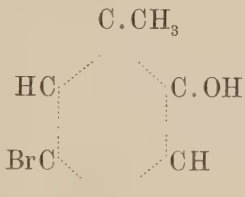
p-Brom-o-Acettoluid.



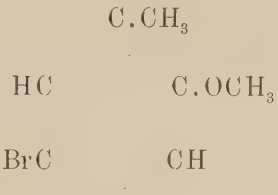
p-Brom-o-Toluidin.



p-Brom-o-Diazotoluolchlorid.



p-Brom-o-Kresol.



p-Brom-o-Kresolmethyläther.

Es wurde zur Ausführung dieser Umsetzungen reines o-Toluidin mit konzentrierter Essigsäure 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, die überschüssige Säure abdestilliert und der beim Erkalten fest werdende Kolbeninhalt aus Wasser umkrystallisiert.

Die aus langen farblosen Nadeln bestehenden Krystalle zeigten den von Wroblewsky gefundenen Schmelzpunkt von 107° C., während ihn Hermann Alt[1] mit 110° C. angiebt.

[1] Annal. 252, 317.

Dies acetylirte Toluidin wurde in Eisessig gelöst und Bromdampf vermittelst eines Luftstromes eingeleitet, da nach Niementowsky[1] die Bromierung auf diese Weise leichter vor sich gehen soll als durch direktes Hineintropfen des Broms.

Nach beendigter Reaktion schieden sich nach Abdunsten des Eisessigs Krystalle der Bromverbindung aus; dieselben wurden zur Abspaltung der Acetylgruppe mit konz. Salzsäure und wenig Wasser gekocht.

Die Krystalle gingen dabei in Lösung, es fiel jedoch bald schwerlösliches salzsaures Salz aus, so dass nach der Spaltung eine ziemliche Menge Wasser nötig war, um das Salz in Lösung zu erhalten; dann wurde circa 1 Stunde erhitzt, um den grössten Teil der abgeschiedenen Essigsäure zu verflüchtigen. Die heisse Lösung schied auf Zusatz von Alkali das p-Brom-o-Toluidin ölig aus. Dasselbe erstarrte beim Erkalten rasch und zeigte nach dem Umkrystallisieren den von Niementowsky angegebenen Schmelzpunkt von 58° C.

Dabei ist bemerkenswert, dass zum Abspalten der Acetylgruppe ein längeres Kochen mit Salzsäure notwendig ist; ein vorher ausgeführter Versuch mit nur kurzer Einwirkung der Salzsäure ergab nach der Behandlung mit Kalilauge keine ölige Ausscheidung, sondern eine weisse flockige Masse, die, gereinigt, einen Schmelzpunkt von 98° C. zeigte, jedenfalls ein Gemisch von unveränderten Brom-Acettoluidin mit Bromtoluidin.

Das Bromtoluid wird weiterhin in salzsaurer Lösung

[1] Ber. 25 I, 868.

diazotiert und die Lösung der Diazoverbindung zu ihrer Zersetzung bezw. zur Vertreibung des Stickstoffs längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

Schon nach kurzer Zeit setzte sich das Phenolderivat, erkenntlich an seinem charakteristischen Geruch, ölartig ab. Dasselbe, von der übrigen Flüssigkeit getrennt, erstarrte in der Kälte zu einer festen krystallinischen Masse in Form langer dünner Nadeln, die, umkrystallisiert, bei 64° C. schmolzen, also bei derselben Temperatur, wie sie Clauss[1] angiebt.

Dies Brom-Kresol wurde durch konzentrierte wässrige Kalilauge in sein Kaliumsalz übergeführt, mit Methylalkohol verdünnt und 3 Stunden auf dem Wasserbade mit Methyljodid erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gewaschen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen. Dabei schied sich der in kaltem Wasser unlösliche Äther als feste Verbindung aus.

Diese, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt wie der durch Spaltung der Phosphinsäure dargestellte Brom-o-Kresolmethyläther.

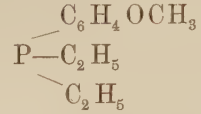
Der vermittelst des Toluidins gewonnene Äther krystallisierte ebenfalls in farblosen glänzenden Täfelchen und schmolz genau bei 69° C.

Somit ist die Parastellung der Phosphingruppe in dem Methylanisylchlorphosphin und seinen Derivaten sicher nachgewiesen.

[1] Journal für prakt. Chemie (2) 38, 324.

Versuche zur Darstellung fester aromatischer tertiärer Phosphine aus Anisylchlorphosphin.

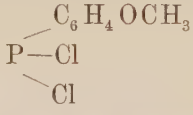
Von tertiären Phosphinen des Anisylchlorphosphins ist nur ein solches bekannt, das ausser dem Anisylrest mit 2 aliphatischen Radikalen verbunden ist:



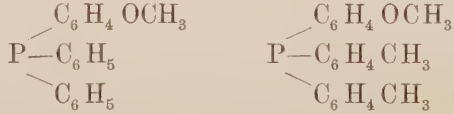
Anisyldiäthylphosphin.

Dasselbe, von Kunz[1] dargestellt, ist flüssig, wie die meisten tertiären Phosphine der aliphatischen Reihe und lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, so dass es leicht in reinem Zustand gewonnen werden kann.

Rein aromtische tertiäre Phosphine mit einem oder mehreren Anisylresten sind dagegen bis jetzt nicht bekannt; ich versuchte dieselben durch Ersatz der beiden Chloratome des Anisylchlorphosphins



durch Phenyl oder Tolyl zu ersetzen, um so zu Verbindungen von der Zusammensetzung



Anisyl-Diphenyl-Phosphin. Anisyl-Ditolyl-Phosphin.

zu gelangen.

[1] Inaug.-Diss. Rostock, 1894.

C. Dörker[1] hat nun beobachtet, dass die aromatischen tertiären Phosphine mit gemischten Radikalen viel schwieriger krystallisieren und niedriger schmelzen als die von Michaelis und Gleichmann bezw. von Ohm[2] dargestellten Verbindungen mit gleichen aromatischen Resten:

		Schmelzpunkt
Triphenylphosphin	$P(C_6H_5)_3$	79° C.
Diphenyltolylphosphin	$P(C_6H_5)_2(C_6H_4CH_3)$	68° C.
Phenylditolylphosphin	$P(C_6H_5)(C_6H_4CH_3)_2$	57° C.
Tritolylphosphin	$P(C_6H_4CH_3)_3$	142° C.

Dieselbe Beobachtung machte späterhin Eifler[3]. So wurde von demselben

Ditolylchlorphenylphosphin $P(C_6H_4Cl)(C_6H_4CH_3)_2$

leicht in Krystallform erhalten, während es ihm nicht gelang, das unsymmetrische

Monochlortriphenylphosphin $P(C_6H_4Cl)(C_6H_5)_2$

krystallinisch zu erhalten. Letztere Verbindung wurde

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 1888, 1511.
[2] Inaug.-Diss. Rostock, 1891.
[3] Inaug.-Diss. Rostock, 1894.

allerdings bei — 20° C. fest und spröde, so dass sie sich verreiben liess, jedoch trat keine Krystallbildung ein, und schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Masse wieder harzig und weich.

Eifler sprach auf Grund dieses Verhaltens die Ansicht aus, dass nur dann gut krystallisierbare tertiäre aromatische Phosphine entstehen, wenn entweder alle 3 Radikale gleich oder alle 3 substituirt sind.

Nach dieser Eifler'schen Annahme müsste also der 2. Versuch in vorliegender Arbeit (Einführung von 2 Tolylgruppen) zu einer gut krystallisierbaren Verbindung führen, während der 1. Versuch (Einführung von 2 Phenylgruppen) darnach auf keine krystallinische Verbindung schliessen liess.

Zur Darstellung dieser tertiären Verbindungen ging ich vom Anisylchlorphosphin aus, das ich genau nach der von Michaelis und Kunz angegebenen Methode, also aus Anisol, Phosphortrichlorid und französischen Aluminiumchlorid darstellte.

Siedepunkt desselben, sowie Schmelzpunkt der aus diesem Chlorphosphin dargestellten anisylphosphinigen Säure stimmten genau mit den Angaben von Ph. Kunz überein.

I. Versuch:

Darstellung eines Diphenylanisylchlorphosphins nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; Cl \\ P\!-\!Cl \\ \quad\;\; C_6H_4OCH_3 \end{array} + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na =$$

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_6H_5 \\ P\!-\!C_6H_5 \\ \quad\;\; C_6H_4OCH_3 \end{array} + 2\,NaBr + 2\,NaCl.$$

15 g Anisylchlorphosphin wurden mit der berechneten Menge Brombenzol und metallischem Natrium in Form dünner Scheiben einige Stunden in ätherischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt.

Die Reaktion ging erst beim Erwärmen vor sich, doch darf, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, nur sehr vorsichtig auf dem Wasserbad erhitzt werden und muss deshalb letzteres, wenn der Kolbeninhalt heftig zu stossen beginnt, entfernt und der Kolben gekühlt werden.

Nach beendigter Reaktion wurde die ätherische Flüssigkeit von Natriumchlorid und -bromid sowie überschüssigem Natrium abgegossen und der Äther abdestilliert.

Der Rückstand stellte eine dicke gelbe Flüssigkeit dar mit dem charakteristischen Geruch der unreinen tertiären Phosphine.

Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln bei gewöhnlicher wie auch bei niedriger Temperatur oder Versuche durch Verdunsten im Exsikkator führten jedoch nie zu einer Krystallbildung resp. festem Aggregatzustand dieses tertiären Phosphins.

Dagegen entstand auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Phosphins ein feiner weisser krystallinischer Niederschlag, bestehend aus einer Doppelverbindung von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} & C_6H_5 \\ & / \\ P-C_6H_5 & \\ & \backslash \\ & C_6H_4OCH_3 \end{matrix} \quad . HgCl_2.$$

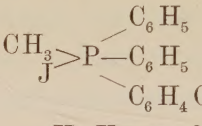
Dieselbe ist in Wasser und Äther unlöslich, dagegen löslich beim Kochen mit Alkohol.

Cl-Bestimmung:

0,1159 g Substanz ergaben 0,0585 g Ag Cl, entsprechend 0,01447 g Cl oder 12,48 % Cl.

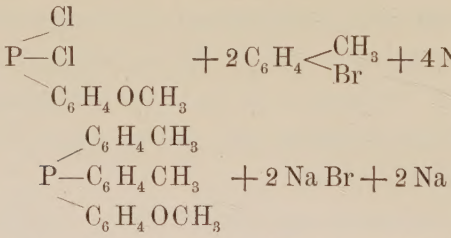
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,61 %.	12,48 %.

Ebenso entstand auf Zusatz von Jodmethyl zu der ätherischen Lösung des tertiären Phosphins ein weisser Niederschlag, der jedoch bei Verdunsten des Äthers sofort wieder harzig wurde, jedenfalls eine feste quaternäre Verbindung von der Zusammensetzung:



II. Versuch:

Darstellung eines Ditolylanisylphosphins nach folgender Gleichung:



Analog der oben beschriebenen Darstellungsweise entsteht durch Einwirkung von Parabromtoluol auf Anisylchlorphosphin bei Gegenwart metallischen Natriums in ätherischer Lösung ein Ditolylanisylphosphin.

Diese Verbindung stellt ebenfalls eine dicke schwachgelbe Flüssigkeit dar; aber auch hier blieben die Versuche, dieselbe in fester Form zu erhalten, völlig erfolglos.

Mit Jodmethyl gab die ätherische Lösung, wie bei der analogen Verbindung, eine quaternäre Phosphoniumverbindung.

Auch mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung bildete sich eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} & C_6H_4CH_3 \\ P— & C_6H_4CH_3 \\ & C_6H_4OCH_3 \end{matrix} \cdot HgCl_2.$$

Cl-Bestimmung:

0,1345 g Substanz ergaben 0,0639 g Ag Cl, entsprechend 0,0158 g Cl oder 11,74 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,01 %.	11,74 %.

Da nun beide Versuche keine krystallisierte Verbindungen ergaben, so ist daraus zu ersehen, dass sich die Annahme von Eifler betreffs Bildung fester tertiärer aromatischer Phosphine nicht verallgemeinern lässt.

Somit wurden weitere Versuche zur Bildung solcher Phosphine aus Anisylchlorphosphin aufgegeben.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rostocker Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle nochmals Herrn Professor Dr. Michaelis meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und Anregung, die er mir jeder Zeit zu teil werden liess.